

1/3,DS,BA/1
DIALOC(R)File 352:Derwent WPI
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

004348135

WPI Acc No: 1985-175013/198529

XRAM Acc No: C85-076431

Hardenable organopolysiloxane compsn. giving a rubbery elastic film -
contains polyvinyl end-blocked organopolysiloxane, mercaptoalkyl
polysiloxane and sensitisers

Patent Assignee: SHINETSU CHEM IND CO LTD (SHIE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicant No	Kind	Date	Week
JP 60104158	A	19850608			198529	B
JP 86056257	B	19861201			198652	B

Priority Applications (No Type Date): JP 830 A 19831109; JP 83210544 A
19831109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 60104158	A		7		

Abstract (Basic): JP 60104158 A

Compsn. (I) consists of 100 pts.wt. organopolysiloxane end-blocked
with polyvinyl gps. and of formula (II), 0.1-50 pts.wt.
mercaptoalkyl-contg. organopolysiloxane with at least two siloxane
units of formula (III), and 0-10 pts.wt. sensitisers (IV). In (II), R1,
R2 and R3 are independently monovalent hydrocarbon gps. contg. no
unsatd. bonding; a is 2 or 3; and n is a positive integer. In (III), R4
is alkylene; R5 is a monovalent organic gp.; and b is 0, 1 or 2.

USE/ADVANTAGE - (I) can give a rubbery elastic film producing no
surface tack under short irradiation with UV, radioactive or electron
beam radiation. It can be used, e.g., as electrical insulating potting
material or printed board coating material.

0/0

?

⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-104158

⑬ Int. Cl. 1

C 08 L 83/07
// (C 08 L 83/07
83:08)

識別記号

厅内整理番号

⑭ 公開 昭和60年(1985)6月8日

7016-4J

7016-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 硬化性オルガノポリシロキサン組成物

⑯ 特 願 昭58-210544

⑰ 出 願 昭58(1983)11月9日

⑱ 発明者 育木 寿 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

⑲ 発明者 原 保 昭 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

⑳ 発明者 近藤 清宏 安中市磯部2丁目13番1号 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料技術研究所内

㉑ 出願人 信越化学工業株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番1号

㉒ 代理人 弁理士 山本 亮一

明細書の序文(内容に変更なし)

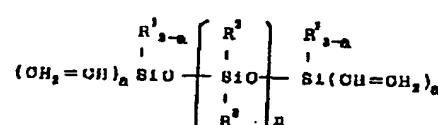
明細書

1. 発明の名称

硬化性オルガノポリシロキサン組成物

2. 特許請求の範囲

1. A) 式

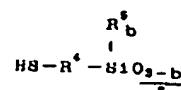


(ここで R^1 、 R^2 、 R^3 は同一または異種の不飽和結合を含まない直鎖状水素基、 a は2または3、 b は正数) で示される分子の末端が多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサン

明細書の序文(内容に変更なし)

(ここで R^4 はアルキレン基、 R^5 は1価の有機基、 b は0、 1または2) で示されるシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有するメルカプトアルキル基含有オルガノポリシロキサン 0.1～50重量部
0) 増感剤 0～10重量部
とからなることを特徴とする硬化性オルガノポリシロキサン組成物。

B) 一般式



3. 発明の詳細な説明

本発明は硬化性オルガノポリシロキサン組成物、 特には短時間の紫外線、 放射線、 電子線照射で表面タックの全くないゴム弹性皮膜を与える硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するものである。

ゴム弹性皮膜を形成し得るシリコーン組成物について、 両末端がヒドロキシ基で封鎖されたオルガノポリシロキサンに加水分解可能な多官能性シ

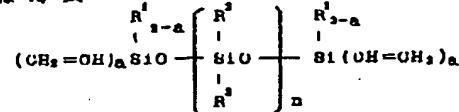
ランまたはシロキサンと重金属性カルボン酸塩などの触媒を添加し、これらを結合反応させるもの、ビニルメチルポリシロキサンとオルガノハイドロシエンシロキサンとを白金系触媒の存在下で付加反応させるものが一般的とされているが、この結合反応によるものは硬化時間が長く、硬化時には結合物の揮散により収率が生じにくいという欠点があり、付加反応物については60%以下のような低収率ではキュアーワークがわるく、過硬化性のものにはこれらのシロキサンを混合した後のボットライフが数分以内であるという知り不利益があつた。

そのため、キュアーワークのすぐれた紫外線照射で常温硬化し得るメルカブト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物も開発されている(特公昭54-6512号公報、特公昭57-34318号公報参考)が、この組成物はこれから得られる硬化物

が表面タフ性、ゴム強度に限界があり、ゴム弹性体として好ましい性質をもつものではなく、したがつてすぐれたゴム弹性皮膜を与えないという欠点があり、多官能性ビニル基含有オルガノポリシロキサンと有機過酸化物とからなる組成物を紫外線照射により硬化させるという方法(特開昭55-125123号公報参照)には硬化速度が遅いという不利がある。

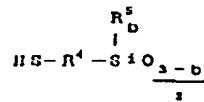
本発明はこのような不利を解決した硬化性オルガノポリシロキサン組成物に関するもので、これは

は A) 式



(こゝに R^1 、 R^2 、 R^3 は同一または異種の不飽和結合を含まない1価炭化水素基、aは2または3、nは正数)で示される分子末端が多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンと B)

重総合、B) 一般式

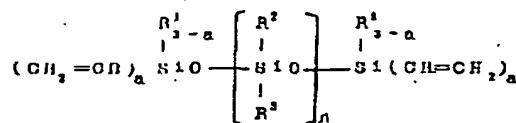


(こゝに R^4 はアルキレン基、 R^5 は1価の有機基、bは0、1または2)で示されるシロキサン単位を分子中に少なくとも2個有するメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサン0.1~5.0重量部、C) 増感剤 0~1.0重量部、とかなることを特質とするものである。

これを説明すると、本発明者らは紫外線、放射線、電子線硬化性のオルガノポリシロキサンの改質について色々検討した結果、メルカブト基含有オルガノポリシロキサンとビニル基含有オルガノポリシロキサンとからなる組成物において、このビニル基含有オルガノポリシロキサンとして特に前記したよう式で示される多ビニル基で末端が封鎖されたオルガノポリシロキサンを選択し、またメルカブト基含有オルガノポリシロキサンとし

て前記した式で示されるシロキサンを少なくとも2個有するメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサンを選択すれば、この組成物が1秒以下の紫外線照射あるいは数MHz以下の電子線照射で容易にしかも短時間で表面まで硬化して表面タフ性の全くないゴム弹性皮膜を与えるということを見出すと共に、このようにして得られたゴム弹性体は例えば伸長率が500%にも達するものとすることができる。また、硬化時に体積の増加が非常に少なく、耐候性、耐久性にすぐれており、紫外線露浴時にもエージングによる物性劣化がないということを確認して本発明を完成させた。

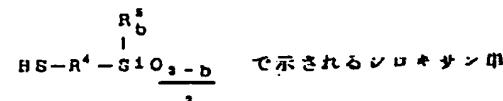
本発明のオルガノポリシロキサン組成物を構成するA)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンは式



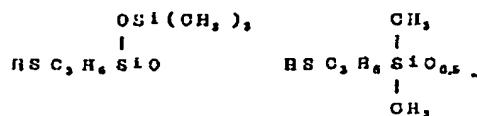
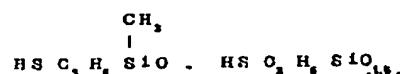
で示されたものであり、この R^1 、 R^2 、 R^3 はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ベンジル基などのアルキル基、キシレン基などのアルカリル基などで例示される。詳しくは炭素数が1～19の不飽和結合を含まない同一または異種の1価炭化水素基とされるものであるが、その分子鎖末端が多ビニル基で封鎖されていることが必要とされるので、 a は2または3とし、またこのり値はこのオルガノポリシロキサンの25でにおける粘度が30～10万cS、詳しくはこれを無溶剤加工するための利便性から500～20,000cSの範囲となるような数値とすればよい。

また、このオルガノポリシロキサン組成物を構

成するB)成分としてのメルカブトアルキル基含
有オルガノポリシロキサンは一般式



位を分子中に含むものであり、 R^4 はメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基などのようなアルキレン基、 R^5 はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基、フェニル基などのアリール基、ビニル基、アリル基などのアルケニル基、ベンジル基などのアルキル基、キシレン基などのアルカリル基、さらにはトリオルガノシロキシ基で例示される1価の有機基、 b 値が0、1または2とされるものである。このような一般式のシロキサン単位としては



が例示される。このB)成分はA)成分としての多ビニル基で封鎖されたオルガノポリシロキサンと反応させるものであることから、上記したシロキサン基をその分子中に少なくとも2個有するものとする必要があり、粘度は5～500cS(25度)程度のものである。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記したA)成分としてのビニル基含有オルガノポリシロキサンとB)成分としてのメルカブトアルキル基含有オルガノポリシロキサンと均一に結合することによって得ることができるが、これらの配合比はA)成分100重量部に対し、B)成分が0.1重量部以下では目的とする弾性をもつ硬化膜を得ることができず、これを50重量部以上と

すると、エーシングによるゴム物性の劣化が著しく、初期のゴム弾性が持られず、硬度だけが高くになつてしまい、ゴム物性が極端に劣るという不利が生じるので、A)成分100重量部に対しB)成分0.1～50重量部の範囲とする必要がある。しかし、この配合範囲内でこの組成物の硬化が遅いような場合にはこれにC)成分として公知の増感剤を添加してもよく、この増感剤としてはアセトフェノン、プロピオニンフェノン、ベンゾフェノン、キサントーン、フルオレノン、ベンズアルデヒド、フルオレン、アシスラキノン、トリフェニルアミン、カルバゾール、3-メチルアセトフェノン、4-クロロベンゾフェノン、4-エチルベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインエチルエーテル、ミヒラーケトンなどが例示され、これらの添加量はその種類、必要とされる硬化速度などで適宜に定めればよいが、概ね前記したA)成分100重量部に

対し 1.0 質量部以下とすればよい。また、このオルガノポリシロキサン組成物には必要に応じボットライフ延長剤として作用するハイドロキノンなどのような酸化防止剤を 50 ~ 1,000 ppm の範囲で添加してもよく、またその使用目的においてはオルガノポリシロキサン、各種着色剤、光触媒およびチクソトロビー剤としての微粉末シリカ、酸化チタン、カーボンブラック、リトボン、微粉末金属粉など、さらには可塑剤、粘度剤、安定剤、接着促進剤、粘着剤などを添加してもよい。なお、このオルガノポリシロキサン組成物は通常加溶剤のものとして使用されるが、場合によっては溶剤添加したものであつてもよく、この溶剤としてはヘキサン、ヘプタンなどの脂肪族炭化水素類、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、塩化メチレン、トリクロロエチレンなどの塩素化炭化水素類、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエスチル類、ノーテルエチルケトン、アセ

トンなどのケトオキシ類などが例示される。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は光(紫外線)あるいは電子線など、例えば 1.0 秒以下の紫外線照射、5 Mrad 以下の電子線照射によって容易にかつ速やかに硬化してゴム弾性をもつ硬化膜を与えるが、この光源としては紫外線の波長に富むキセノンランプ、低圧、中圧、高圧の水銀灯を、また電子線源としてはパンデグラフ型、共振電圧器型、有源型、ダイナミクロン型、高周波型の各種電子線加速器から放出される 50 ~ 1,000 KeV、好みしくは 100 ~ 300 KeV の範囲のエネルギーをもつ電子線を用いることがよい。更にくわしくは紫外線については単位長さ当たりの出力が 80 ~ 160 W/cm で発生波長が 365 nm が主波長にて 230 ~ 450 nm まで波長域を有するものを使用すればよく、照射時間は一般に数秒以下であるが、熱の影響を受けないためにも短時間であることが好みしく、それ故 1.0 秒

以下の照射時間が好ましい。電子線についてはスポットビームを高速照射するか、リニアフィラメントから連続したカーテン状のビームを照射すればよく、紫外線については電球入力 160 W/cm のランプ 1 灯につき 1 秒以下の照射時間の範囲とすればよい。なお、電子線の照射線量については 0.1 ~ 1.0 Mrad の範囲とすればよい。

本発明のオルガノポリシロキサン組成物は上記した特性をもつてるので各種方面に広く使用することができ、これは従来公知の常温硬化性シリコーンゴムの用途、例えば電気绝缘性のボットライフ材、プリント基板用コーティング材、ガラススリーブ用コーティング材、建築用シーリング材などとして有用とされるほか、プラスチック基材へのコーティング材、電気絶縁用含浸剤、接着剤、さらには調湿剤としても使用することができ、いずれの場合にも被処理面に機械的特性、耐熱性、耐候性、耐水性などにすぐれたゴム弾性をもつ硬

化皮膜を与えるという有利性をもつてゐる。

つぎに本発明の実施例をあげるが、例中における部は質量部、粘度は 25°C における測定値を示したものである。

実施例 1.

両末端がトリビニルシリル基で封鎖された、粘度が 10,000 cS のジメチルポリシロキサン 9.5 部、(HSOCH₂CH₂CH₂)(CH₃)SiO で示されるシロキサン基を分子中に 1.0 部含有する。両末端がトリメチルシリル基で封鎖された、粘度が 25 cS のメルカブトプロピル基含有ジメチルポリシロキサン 5 部、微粉末シリカ 1.5 部、イーエチルベンゾフェノン 2 部およびハイドロキノン 500 ppm を添加し、これらを三本ロールに 2 回通してオルガノシロキサン組成物を作つた。

つぎにこの組成物を厚さ 2 mm のシート状に成形し、これに高圧水銀ランプ (160 W/cm) から

の紫外線を80%の遮光から1.0秒間照射したところ、硬化して第1表に示したような物性をもつ弾性をもつシートとなつた。

また、上記においてイーエチルベンゾフエノンを添加せずにした得た副成物から作った厚2mmのシートに、低エネルギー電子加速器(エネルギー・サイエンス社製)から2Mradの電子線を照射したところ、これも弾性のすぐれたシートとなり、これは第1表に示したとおりの物性を示した。

なお、比較のため上記におけるジメチルポリシロキサンに代えて、両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位9.9.5モル%、ビニルジメチルシロキサン単位0.5モル%の粘度が10,000cSのジメチルポリシロキサン(比較例1)。両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が9.9.5モル%、ビニルメチルシロキサン単位が0.5モル%で粘度が10,000cSであるノチ

ビニルポリシロキサン(比較例2)および両末端がビニルジメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位が9.5.0モル%、ビニルメチルシロキサン単位が5.0モル%で粘度が10,000cSのノメチルビニルポリシロキサン(比較例3)を用いて上記と同様にしてオルガノポリシロキサン副成物を作り、これを厚さ2mmのシートとし、これに上記と同様に紫外線、電子線を照射したところ、得られた硬化物の物性は第1表に併記したとおりであつた。

明細書の序(内容に変更なし)

表1

硬化方式	試料名	表面性状		引張強度kg/cm ²		伸び		引張強度kg/cm ²		伸び	
		表面	裏面	10	4.85	8	4.5	10	4.80	8	4.5
紫外線照射	実施例1	ゴム性体	ゴム性体	1.7	9.0	1.1	1.0	1.0	8.9	1.1	1.0
電子線照射	実施例1	ゴム性体	ゴム性体	3.1	10	5	4.8	3.5	20	3.5	4.8
紫外線照射	比較例1	ゴム性体	ゴム性体	1.3	4.80	1.0	1.0	1.8	8.9	1.1	1.0
電子線照射	比較例1	ゴム性体	ゴム性体	4.4	13	3.5	3.5	3.5	20	3.5	4.4
紫外線照射	比較例1	ゴム性体	ゴム性体	4.6	3.1	3.5	3.5	3.5	20	3.5	4.6
電子線照射	比較例1	ゴム性体	ゴム性体	4.6	3.1	3.5	3.5	3.5	20	3.5	4.6

実施例2

両末端がジビニルメチルシリル基で封鎖されたジメチルシロキサン単位9.7モル%、ジフエニルシロキサン単位3モル%からなる、粘度が5,000cSのメチルフェニルビニルシロキサン油状物9.5部に、両末端がトリメチルシリル基で封鎖され、メルカブトプロピル(メチル)シロキサン単位5.0モル%、ジメチルシロキサン単位5.0モル%からなる、粘度が50cSであるメルカブトアルキル粘含有オルガノポリシロキサン8部、微粉末シリカ1.5部、ハイドロキノン50ppmおよび増感剤としてのベンゾインエチルエーテル2部を添加してオルガノシロキサン副成物を作り、これを厚さ2mmのシートに成形してからこれに実施例1と同様に紫外線を照射したところ、第2表に示したとおりの物性をもつゴム弾性体となつた。

また上記において増感剤を添加しないほかは上

物性を示した。

手続補正書

昭和59年3月16日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許出願第210544号

2. 発明の名称

硬化性オルガノボリシロキサン組成物

3. 補正をする者

小作との関係 特許出願人

名称 (206) 信越化学工業株式会社

4. 代理人

住所 〒163 東京都中野区日本園町4丁目9番地
本社ビル (03) 330-0111, 0112

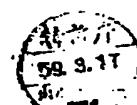
氏名 佐藤吉山 本亮 〔印〕

5. 補正命令の日付

発送日 昭和59年2月28日

6. 補正の対象

明細書



7. 補正の内容

明細書第1頁、2頁、3頁、4頁、17頁、19頁および
21頁を別紙のとおりタイプ替えたものと差換える。

特許出願人 信越化学工業株式会社

代理人 弁理士 山本亮 〔印〕





Creation date: 11-07-2003

Indexing Officer: SMITRADARMBI - SUPAWAN MITRADARMBIDHAKS

Team: OIPEBackFileIndexing

Dossier: 10067374

Hoi Si. Pong

Legal Date: 20-05-2002

No.	Doccode	Number of pages
1	IDS	2
2	FOR	19
3	NPL	3

Total number of pages: 24

Remarks:

Order of re-scan issued on